

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03093163
PUBLICATION DATE : 18-04-91

APPLICATION DATE : 01-09-89
APPLICATION NUMBER : 01227990

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : YAMAMOTO YUJI;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS SYSTEM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To increase cycle performance by decreasing the amount of sodium in a manganese composite oxide containing lithium.

CONSTITUTION: In a nonaqueous system secondary battery having a negative electrode 2 using lithium as the active material and a positive electrode 1 using a composite oxide as indicated in Li_xMnO_y (x and y each is a positive integer.) as the active material, the amount of sodium in the composite oxide is decreased. Manganese dioxide used as an active material of a battery is neutralized with an alkali in the production process and contains sodium. If manganese dioxide in which the amount of sodium is decreased is used as a raw material for synthesizing the positive active material, adverse effect of sodium can be avoided. Initial discharge capacity is increased and cycle performance is also increased.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-93163

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月18日

H 01 M 4/58
10/40

Z 8222-5H
8939-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 非水系二次電池

⑯ 特 願 平1-227990

⑰ 出 願 平1(1989)9月1日

⑱ 発 明 者	古 川	修 弘	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	能 間	俊 之	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	山 本	祐 司	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 出 願 人	三洋電機株式会社			大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
⑳ 代 理 人	弁理士 中島 司朗			

明 細 書

1. 発明の名称

非水系二次電池

2. 特許請求の範囲

(1) リチウム或いはリチウム合金を活性物質とする負極と、 $\text{Li} \times \text{MnO}_2$ (Z, 又はその変形) で表わされる複合酸化物を活性物質とする正極とを有する非水系二次電池において、

前記複合酸化物中のNa量が低減されていることを特徴とする非水系二次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はリチウム或いはリチウム合金を負極活性物質とする非水系二次電池に関し、特に正極の改良に関する。

従来の技術

この種二次電池の正極活性物質としては三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、チタン或いはニオブの硫化物などが提案されており、一部実用化されているものがある。

一方、非水系一次電池の正極活性物質としては二酸化マンガンのフッ化炭素が代表的なものであるとして知られており、且これらは既に実用化されている。特に、二酸化マンガンは保存性に優れ、資源的に豊富であり且つ安価であるという利点を有している。

このような背景に鑑みて、非水系二次電池の正極活性物質として二酸化マンガンを用いることが有益であると考えられるが、二酸化マンガンは可逆性に難があり充放電サイクル特性に問題がある。

そこで本願出願人は、二酸化マンガンを用いる場合の上記欠点を抑制すべく、特開昭63-114064号公報に示すように Li_2MnO_3 を含有する MnO_2 、或いはリチウムを含有しており、 $\text{CuK}\alpha$ におけるX線回折図において $2\theta = 22^\circ$ 、 31.5° 、 37° 、 42° 、 55° にピークを有するマンガンの酸化物、更にスピネル型、 λ 型、或いはその両者の中間的な相違を持つマンガンの酸化物を正極活性物質として用いることを先に提案している。

発明が解決しようとする課題

これらは、いずれも Li x Mn O y で表わされるリチウムを含有するマンガン複合酸化物であり、結晶構造がリチウムイオンの侵入・脱離に対して可逆性を有するので、サイクル特性の向上が認められる。但し、実用上は更に他の特性をも改良することが望まれる。

本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、サイクル特性を一層向上させることができる非水系二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するために、リチウム或いはリチウム合金を活性物質とする負極と、 Li x Mn O y (Li, Mn は正の価数) で表わされる複合酸化物を活性物質とする正極とを有する非水系二次電池において、前記複合酸化物中の Na 量が低減されていることを特徴とする。

作 用

本願出願人は、正極活性物質として Li x Mn O y 複合酸化物を用いた場合の電池特性を一層向上

てサイクル寿命の低下を引きおこす。

上記実験結果より、正極活性物質である Li x Mn O y を合成する際に原料として Na 量が低減された二酸化マンガンをを用いれば、即ち Li x Mn O y 中に Na が殆ど含まれていなければ、上記の Na による悪影響を排除することができる。

実 施 例

本発明の実施例を第1図～第3図に基づいて、以下に説明する。

(実施例1)

第1図は本発明の非水系二次電池の半断面図であり、リチウム金属から成る負極2は負極集電体7の内面に圧着されている。この負極集電体7は断面略コ字状のステンレスから成る負極缶5の内底面に固着されている。上記負極缶5の周端はポリプロピレン製の絶縁パッキング8の内部に固定されており、絶縁パッキング8の外周には上記負極缶5とは反対方向に断面略コ字状を成すステンレス製の正極缶4が固定されている。この正極缶4の内底面には正極集電体6が固定されており、

させるために、種々の検討を行った。その結果、 Li x Mn O y 複合酸化物を合成する際の原料となる二酸化マンガんに Na がほとんど含まれなければ、正極活性物質の放電容量が増大することを解明した。

即ち、一般的に、電池活性物質として用いられる二酸化マンガンはその製造過程において、アルカリによる中和処理が行われるが、この際アルカリとして Na 塩が多く用いられる。Na 塩による中和処理を処した二酸化マンガンは、通常 1000～5000 ppm 程度の Na を含有していることが判明した。このような Na を含有した二酸化マンガんと Li 塩との熱処理により合成される Li x Mn O y 複合酸化物では、理由は定かではないが、焼成反応時に二酸化マンガンの中の Na が Mn O_2 と Li 塩との焼成反応に悪影響を及ぼして放電容量が小さくなる。また、充放電をくり返した場合には、充放電サイクルの進行に伴って正極中の Na が溶出しこれが負極上に析出することによって、負極表面での Li の充放電反応が阻害され

この正極集電体6の内面には正極1が固定されている。この正極1と前記負極2の間にはポリプロピレン製微孔性薄膜より成るセパレータ3が介装されている。尚、電池寸法は直径24.0mm、厚み3.0mmである。また、電解液としては、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの混合溶媒に過塩素酸リチウムを1mol/l溶解したものをを用いている。

ここで、本発明の要旨である正極1は、以下のようにして作製した。

まず、正極活性物質となる Li x Mn O y 複合酸化物の原料となる二酸化マンガンを、以下に示す手順にて作成した。MnSO₄ 溶液 (2mol/l) と H₂SO₄ (2mol/l) 溶液を等量混合して電解液を作成し、この電解液 (液温: 95℃) と黒鉛電極とを用いて電解二酸化マンガンを合成した。尚、この場合の電流密度は 10mA/cm² である。次に、上記電解二酸化マンガンを温水中で十分に洗浄した後、電解二酸化マンガンを 100g に、NH₄OH 溶液 (0.8mol/l) 1l を加えた後、

60℃に保ちながらビーカー中で1時間攪拌し、電解二酸化マンガンの中和処理を行った。次いで、電解二酸化マンガンを冷水で洗浄した後、濾過、乾燥した。

このようにして得られた電解二酸化マンガンを80gと水酸化リチウム20gとを乳鉢にて混合した後、空気中において375℃で20時間熱処理し、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ を含有するマンガ酸化物を作成した。このようにして得られた活物質粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを重量比で90:5:4の比率で混合して正極合剤とし、この正極合剤を2トン/cm²で直径20mmに加圧成型した後250℃で熱処理することにより正極を作製した。また、負極は所定厚みのリチウム板を直径20mmに打抜いたものを用いた。

このようにして作製した電池を、以下(A₁)電池と称する。

(実施例Ⅱ)

上記実施例Ⅰの電解二酸化マンガンの作成工程

マンガンを冷水で洗浄した後、 NH_4OH 水溶液(0.8mol/l)1ℓ中で1時間中和処理する。次に、再度冷水で洗浄した後、濾過、乾燥することにより電解二酸化マンガンを作成した。このようにして電解二酸化マンガンを作成する他は前記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(A₂)電池と称する。

(実施例Ⅲ)

前記実施例Ⅰの電解二酸化マンガンの作成工程において、 NH_4OH 水溶液の代わりに NaOH 水溶液(0.8mol/l)を用いて中和処理を行なう。次に、得られた二酸化マンガンを60℃の温水(1ℓ)中で1時間攪拌して濾過した後、再度60℃温水(1ℓ)中で1時間攪拌する。このような温水での脱Na処理を計8回繰り返して電解二酸化マンガンを作成する。このようにして電解二酸化マンガンを作成する他は前記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(A₃)

において、 NH_4OH 水溶液(0.8mol/l)の代わりに LiOH 水溶液(0.8mol/l)を用いて中和処理を行う他は、上記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(A₄)電池と称する。

(実施例Ⅳ)

前記実施例Ⅰの電解二酸化マンガンの作成工程において、 NH_4OH 水溶液による中和処理を行わない他は、前記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(A₅)電池と称する。

(実施例Ⅴ)

前記実施例Ⅰの電解二酸化マンガンの作成工程において、 NH_4OH 水溶液の代わりに NaOH 水溶液(0.8mol/l)を用いて二酸化マンガンの中和処理を行ない、更にこの二酸化マンガンを H_2SO_4 水溶液(0.5mol/l)1ℓ中で8時間攪拌して脱Na処理を行なう。次いで、二酸化

電池と称する。

(比較例)

前記実施例Ⅰの電解二酸化マンガンの作成工程において、 NH_4OH 水溶液の代わりに NaOH 水溶液(0.8mol/l)を用いて中和処理を行なう他は、前記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(X)電池と称する。

(実験Ⅰ)

上記本発明の(A₁)電池～(A₅)電池及び比較例の(X)電池において、正極活物質を作製する際に用いる電解二酸化マンガンのNa含有量と、初期放電容量とを調べたので、その結果を下記第1表に示す。尚、初期放電容量の実験条件は、3mAで2.0Vまで放電するという条件で行った。

(以下余白)

特開平3-93163(4)

第1表

電池の種類	Na含有量(ppm)	初期放電容量(mAH)
(A ₁)電池	50	48
(A ₂)電池	50	46
(A ₃)電池	200	41
(A ₄)電池	500	36
(A ₅)電池	800	33
(X)電池	5000	29

上記第1表に示すように、本発明の(A₁)電池～(A₅)電池に用いる電解二酸化マンガンはNa含有量が50～800ppmであって低い値を示しているのに対して、比較例の(X)電池に用いる電解二酸化マンガンは、Na含有量が5000ppmであるって高い値を示していることが認められる。特に、電解二酸化マンガンの作製工程で中和処理にNa塩を用いていないもののNa含有量は50～200ppmであって、著しく低い値を示していることが認められる。

尚、Na塩による中和処理を行っていない二

第2図に示すように、(A₁)電池～(A₅)電池では100サイクル以上にならないと放電終止電圧が大きく低下し始めないのに対して、(X)電池では100サイクル以下で放電終止電圧が低下し始めることが認められる。特に、Na含有量の少ない二酸化マンガンをを用いた(A₁)電池～(A₅)電池では特に良好な特性を示していることが認められる。

尚、上記実施例では正極活物質であるLi_xMnO_yの原料として電解二酸化マンガンをを用いたが、これに限定するものではなく、本発明は化学二酸化マンガンをや天然二酸化マンガンをも適用できることは勿論である。

また、本発明は上記非水電解液を用いた非水系二次電池に限定されるものではなく、固定電解質を用いた非水系二次電池にも適用することが可能である。

発明の効果

以上説明したように、複合酸化物中のNa量を低減すれば、初期放電容量が増大すると共に、サ

酸化マンガンのNa含有量は一般に1000ppm以下であってこの範囲のNa含有量の二酸化マンガンをを用いることが望ましいが、上記(A₁)電池～(A₅)電池に用いる電解二酸化マンガンは全て1000ppm以下であり、上記範囲内に入っていることがわかる。

次に、初期放電容量は、(A₁)電池～(A₅)電池では33～48mAHであるのに対して、(X)電池では29mAHしかないことが認められる。特にNa含有量が200ppm以下の(A₁)電池～(A₃)電池では全て40mAH以上であることが認められる。したがって、Na含有量の低い二酸化マンガンをを用いて正極を作成するのが望ましい。

(実験II)

本発明の(A₁)電池～(A₅)及び比較例の(X)電池の充放電サイクル特性を調べたので、その結果を第2図に示す。尚、実験条件は、3mAで4時間放電した後、3mAで充電終止電圧4Vまで充電するという条件である。

サイクル特性を飛躍的に向上させることができる。したがって、電池の性能を飛躍的に向上させることができるという効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

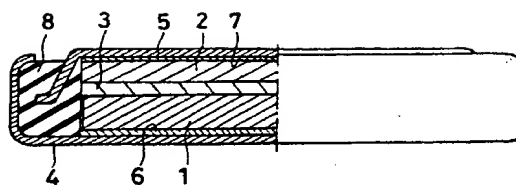
第1図は本発明電池の半断面図、第2図は本発明の(A₁)電池～(A₅)電池及び比較例の(X)電池のサイクル特性を示すグラフである。

1…正極、2…負極、3…セパレータ。

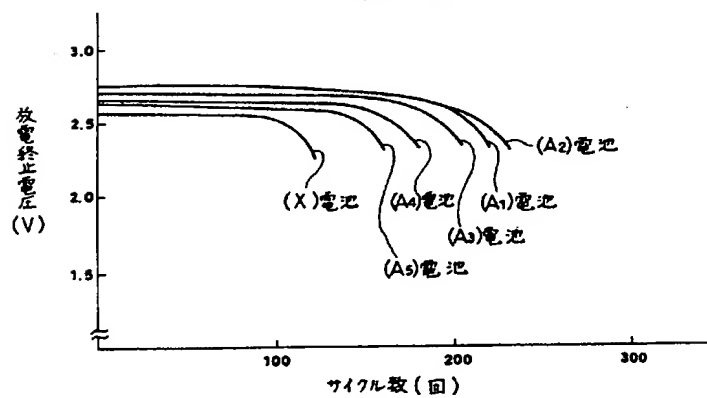
特許出願人：三洋電機 株式会社

代理人：弁理士 中島司朗

第1図



第2図



THIS PAGE BLANK (USPTO)